

La modélisation théorique

Un nouvel outil pour la catalyse hétérogène

Philippe Sautet

Summary

Theoretical modeling: a new tool for heterogeneous catalysis

Heterogeneous catalysis handles complex objects and systems. The reactant must follow several steps for its chemical transformation in the catalyst: diffusion in a porous media, interaction with the catalyst, chemical reaction, desorption and diffusion out of the catalyst structure. Several theoretical approaches can today be proposed in order to model these various processes. Diffusion problems can be tackled by classical molecular dynamics or Monte-Carlo simulations. In recent studies such techniques have been applied to phase transition phenomena in confined porous systems. The detailed atomic structure of the catalyst and the interaction with reactant molecules require quantum methods, allowing a numerical resolution of the Schrödinger equation. New algorithms and codes, based on density functional theory, enable the scientists to accurately model systems with hundreds of atoms, hence opening the way to a realistic modeling of catalytic systems. Several examples are shown, related with catalytic materials or processes: the structure of a deposit of palladium on nickel, the reactions pathways for NO dissociation on metal surfaces, the reactivity of subsurface hydrogen atoms for hydrogenation reaction, and the structure of iron doped polyoxometalates.

Mots-clefs

Catalyse hétérogène, théorie, modélisation, diffusion, chemins de réaction.

Key-words

Heterogeneous catalysis, theory, modeling, diffusion, reaction pathways.

La catalyse hétérogène met en jeu des phénomènes multiples d'une grande complexité. Si le principe est simple, accélérer une réaction chimique avec un catalyseur, le réactif va devoir franchir plusieurs obstacles avant d'être transformé dans un système catalytique réel. Tout d'abord, les molécules de réactif doivent rencontrer bien évidemment le catalyseur. En pratique, les particules de catalyseur sont dispersées dans un support poreux à grande surface spécifique. Les molécules doivent donc diffuser dans la structure poreuse afin d'interagir avec le site actif. Un autre obstacle est la structure même du catalyseur qui, dans les conditions de la réaction, est souvent mal connue. Elle conditionne cependant l'interaction de la molécule avec celui-ci. L'étape suivante est au cœur du processus catalytique, puisqu'il s'agit de la réaction à la surface du catalyseur, avec rupture et formation de liaisons chimiques. La hauteur des barrières de réaction est ici le point clef qui contrôle l'efficacité de la catalyse. De multiples espèces sont présentes sur la surface, et leur transformation compétitive règle la cinétique globale. Enfin, les produits formés se détachent du catalyseur et diffusent en retour vers l'extérieur du système poreux. La connaissance détaillée, à l'échelle des molécules et des atomes, de ces processus impliqués en catalyse est un élément indispensable à la compréhension des systèmes catalytiques existants et à la conception de catalyseurs encore plus performants. La modélisation théorique propose des outils pour étudier ces phénomènes et fournit aujourd'hui des réponses de plus en plus précises.

En fonction du problème posé, plusieurs types d'approches théoriques peuvent être mis en œuvre. Les problèmes de diffusion, dans un milieu poreux par exemple, relèvent d'une approche de physico-chimie classique, qui détaille

l'évolution des réactifs par dynamique moléculaire ou décrit leur comportement statistique par une simulation dite de Monte-Carlo. Au-delà des problèmes d'adsorption [1] et de diffusion, ces techniques sont aujourd'hui utilisées pour comprendre comment les phénomènes de transition de phase d'un fluide sont modifiés par l'effet de confinement dans les milieux poreux. Les simulations montrent un abaissement de la température critique pour la transition liquide-vapeur, et cette modification du diagramme de phase a des conséquences potentielles notoires sur les processus chimiques au sein de ces milieux poreux. Si la diffusion et le comportement des réactifs sont importants, il en est de même de l'évolution temporelle du catalyseur. Un phénomène particulièrement critique est celui de frittage, lié à l'agglomération des particules catalytiques, car il conditionne la durée de vie du catalyseur. Des modèles ont été développés afin de simuler ces phénomènes de frittage et de comprendre les lois d'évolution des tailles de particules [2].

La structure atomique détaillée du catalyseur et l'interaction avec les molécules de réactif nécessitent la mise en œuvre de méthodes de chimie quantique. Ces approches proposent une résolution numérique de l'équation de Schrödinger, décrivant le comportement quantique des électrons dans un système moléculaire ou solide. Ces méthodes de chimie quantique sont complexes, et quelques années auparavant, elles étaient restreintes à des systèmes comportant un nombre très limité d'atomes (10 au plus). Comment, dans ces conditions, peuvent-elles être appliquées à la description des surfaces de catalyseurs et de leurs interactions avec des molécules de réactif ? Le champ disciplinaire de la catalyse a bénéficié pour cela d'une double avancée méthodologique récente. D'une part, la théorie de la fonctionnelle de la densité permet maintenant

un traitement moyen des effets de corrélation électronique, avec un effort de calcul nettement réduit par rapport aux méthodes d'interaction de configuration. D'autre part, des algorithmes très efficaces ont été construits, basés sur un développement de la fonction d'onde en ondes planes et sur l'emploi de potentiels effectifs pour décrire les électrons de cœur des atomes [3]. Les codes de calcul les plus performants permettent aujourd'hui de considérer des systèmes contenant plus de cent atomes. Cela ouvre la voie à une description quantique des structures et étapes élémentaires réactives en catalyse. Cette thématique est en particulier développée dans le Groupement de recherche « Dynamique moléculaire *ab initio* appliquée à la catalyse hétérogène » qui réunit depuis cinq ans déjà les efforts du CNRS, de l'Institut Français du Pétrole, de TotalFinaElf et de l'université de Vienne (Autriche).

Un premier apport de ces calculs quantiques est la description de la structure des catalyseurs. Un exemple récent concerne le cas d'un dépôt de palladium sur un substrat de nickel, un système plus actif que le palladium pur pour l'hydrogénation d'alcènes et de diènes. Les calculs montrent que les atomes de palladium, plus gros que ceux de nickel, ne peuvent pas s'empiler avec une croissance en épitaxie, mais que des dislocations périodiques apparaissent, suite à la formation de lacunes à l'interface (voir la *figure 1*) [4]. Une autre conséquence de cette contrainte compressive subie par la couche de palladium est une reconstruction importante de la surface. Les sulfures de métaux de transition, actifs pour l'hydrodésulfuration des produits pétroliers, sont aussi un cas où l'apport de la modélisation est déterminant. Plusieurs terminaisons sont possibles pour la surface du sulfure, présentant une concentration en soufre et une géométrie modifiées. Une avancée récente est de pouvoir prendre en compte dans les calculs, par une approche thermodynamique, les conditions réelles de la catalyse : nature du gaz, pression et température. Ainsi, la stabilité des différentes structures de surface peut être prédite en fonction des conditions lors de la réaction [5-6].

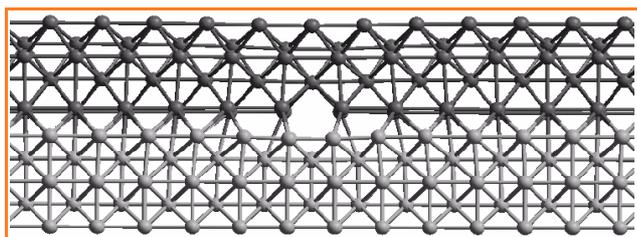


Figure 1 - La structure calculée du dépôt de quatre couches de palladium sur une surface de nickel. Noter la lacune créée à l'interface pour relâcher la contrainte de compression [4].

Comme cela a été souligné plus haut, l'étape au cœur du processus catalytique est la réactivité moléculaire sur le catalyseur. Les calculs quantiques permettent maintenant de décrire les chemins de réaction pour une molécule sur une surface. La *figure 2* présente le cas de la dissociation de NO sur des surfaces de métaux de transition, un exemple important pour la dépollution catalytique des gaz d'échappement des moteurs thermiques. Les états de transition et les barrières d'activation ont été déterminés [7]. Le calcul explique la plus grande activité du rhodium pour cette dissociation de NO par rapport au palladium. En combinaison avec une étude expérimentale, il permet de

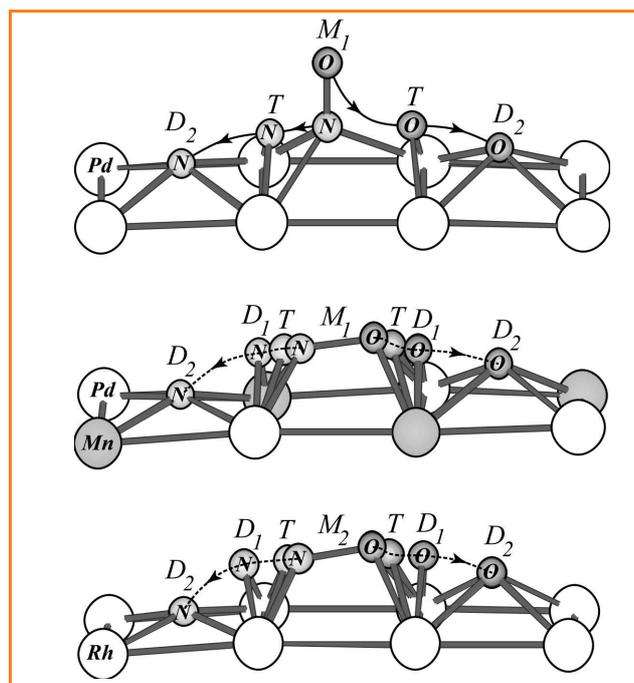


Figure 2 - Les chemins de réactions calculés lors de la dissociation de NO sur un catalyseur palladium, rhodium ou alliage de palladium et manganèse. M correspond à l'état moléculaire initial, T est l'état de transition et D₁, D₂ sont les états finaux dissociés. Noter la géométrie initiale différente pour la molécule selon le métal [7].

proposer qu'un alliage de palladium et de manganèse est pratiquement aussi actif que le rhodium, et donc un substitut possible à ce métal [8]. Dans des lignes similaires, la barrière d'hydrogénation calculée est réduite pour le dépôt de palladium sur nickel précédemment décrit, par rapport à une surface de palladium pur. Ceci permet d'expliquer l'augmentation de réactivité.

Le calcul quantique permet donc de comprendre comment la réactivité moléculaire dépend de la nature et de la structure du site de surface du catalyseur. Il permet également de comparer la réactivité des diverses espèces sur le catalyseur, comme cela a été réalisé pour la formation d'une liaison C-H sur un fragment CH₃ adsorbé sur Nickel [9]. En effet, un atome d'hydrogène peut occuper deux positions : sur la surface du catalyseur, ou bien à l'intérieur du solide, juste sous le premier plan de surface. Quelle sera alors l'espèce d'hydrogène la plus active pour la formation d'une liaison C-H ? En complément d'une étude expérimentale récente, le calcul quantique des chemins de réactions montre, contrairement à l'intuition directe, que les atomes d'hydrogènes placés sous le plan de surface sont ceux les plus actifs pour la formation de méthane. Dans cette position, l'hydrogène est légèrement déstabilisé en énergie, et l'énergie potentielle ainsi stockée permet de passer plus facilement la barrière pour la formation de la liaison C-H. Il est proposé que l'hydrogène de sous-surface est l'espèce active pour l'hydrogénation sur le nickel dans les conditions de pression de la catalyse (*figure 3*), alors que l'hydrogène de surface n'intervient que dans les conditions modèles dans le vide.

Très récemment, de telles études de chemins réactionnels ont permis la simulation totalement *ab initio* de cinétiques en catalyse hétérogène, ce qui permet de comprendre la relation directe entre la nature ou la structure du catalyseur et l'activité catalytique [10].

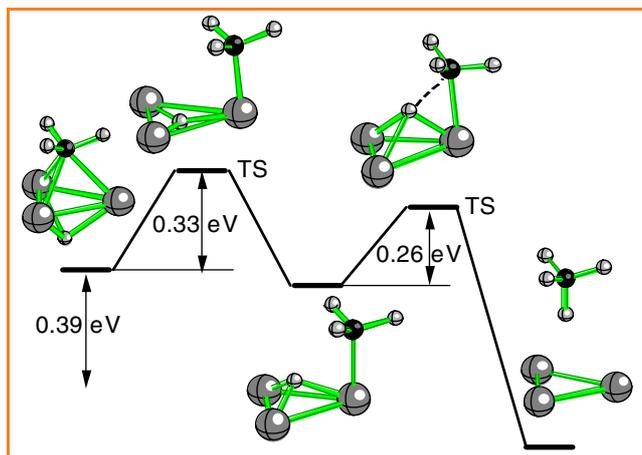


Figure 3 - Le chemin réactionnel calculé pour l'hydrogénation d'un fragment méthyle par un hydrogène de sous-surface d'un catalyseur de nickel [9].

Dans chaque cas, la modélisation va bien au-delà de la simple détermination numérique de chemins et des énergies puisqu'elle permet de comprendre qualitativement les résultats par une étude des orbitales mises en jeu dans les interactions. Cette étape d'analyse en termes chimiques est essentielle afin de pouvoir transposer les résultats à des systèmes voisins et affirmer le caractère prédictif des simulations.

Les matériaux catalytiques oxydes de métaux de transition présentent un degré de complexité supplémentaire car les atomes de surface peuvent montrer des degrés d'oxydation différents. C'est le cas en particulier pour les polyoxométalates, structures importantes en catalyse d'oxydation et en catalyse acide (figure 4). Des calculs quantiques ont été employés afin d'analyser les redistributions électroniques dans des polyoxométalates du molybdène dopés par du fer [11]. Il a été montré clairement que le transfert électronique entre le fer et le molybdène n'apparaît que dans la forme hydratée du système. En effet, la coordination de cinq molécules d'eau sur le fer modifie profondément son mode d'interaction avec l'anion et le transfert électronique devient alors possible.

Bien d'autres exemples pourraient être ajoutés ici, comme l'étude des sélectivités de réaction en catalyse, le calcul des déplacements chimiques en RMN du solide, le calcul des fréquences de vibrations pour une molécule adsorbée ou la simulation de dynamique réactionnelle sur une surface métallique. Les applications de la chimie théorique en catalyse sont devenues une thématique très active. La simulation numérique est maintenant un outil à part entière, intégré aux recherches en catalyse hétérogène. Le calcul ne se substitue pas à l'expérience. Il la complète en donnant une information à l'échelle directe des interactions atomiques, très difficile à obtenir uniquement par une étude expérimentale. Cette combinaison nouvelle permet d'approfondir la connaissance fondamentale des processus

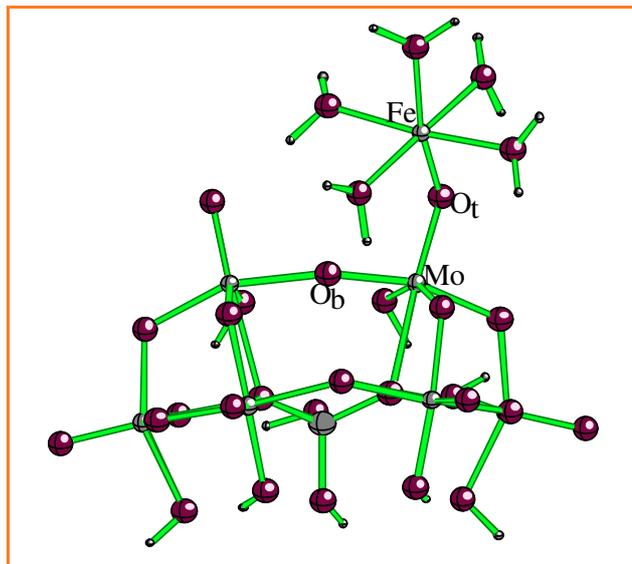


Figure 4 - Structure d'un fragment de polyoxométalate dopé avec du fer en condition hydratée [11].

catalytiques, ouvrant la voie à la conception raisonnée de nouveaux catalyseurs.

Références

- [1] Delattre C., Dong W., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, p. 570.
- [2] Dudek M.R., Gouyet J.F., Kolb M., *Surf. Sci.*, **1998**, *401*, p. 220.
- [3] Voir par exemple Kresse G., Furthmüller J., *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, p. 11169.
- [4] Filhol J.-S., Simon D., Sautet P., *Phys. Rev. B*, **2001**, *64*, p. 85412.
- [5] Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Kasztelan S., Toulhoat H., *J. Catal.*, **2000**, *189*, p. 129.
- [6] Cristol S., Paul J.F., Payen E., Bougeard D., Clemendot S., Hutschka F., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, p. 11220.
- [7] Loffreda D., Delbecq F., Simon D., Sautet P., *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, p. 8101.
- [8] Renouprez A.J., Trillat J.-F., Bergeret G., Delichère P., Rousset J.-L., Massardier J., Loffreda D., Simon D., Delbecq F., Sautet P., *J. Catal.*, **2001**, *198*, p. 243.
- [9] Ledentu V., Dong W., Sautet P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 1796.
- [10] Logadottir A., Rod T.H., Norskov J.K., Hammer B., Dahl S., Jacobsen C.J.H., *J. Catal.*, **2001**, *197*, p. 229.
- [11] Borshch S.A., Duclusaud H., Millet J.M.M., *Appl. Catal. A*, **2000**, *200*, p. 103.



Philippe Sautet

est directeur de recherche CNRS, responsable du Groupe « Théorie et modélisation » de l'Institut de Recherches sur la Catalyse* et directeur du Laboratoire de chimie théorique et des matériaux hybrides de l'ENS de Lyon**.

* Institut de Recherches sur la Catalyse, 2 avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

** École Normale Supérieure, 69364 Lyon Cedex 07.
E-mail : sautet@catalyse.univ-lyon1.fr